

聚丙烯酸修饰核壳结构水溶性量子点的制备及表征

赵斌¹, 赵肃清¹, 蔡燕飞^{2*}, 彭维¹, 张焜¹, 刘端¹

1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006
2. 华南农业大学资源环境学院, 广东 广州 510642

摘要 先用硫脲修饰的量子点为核,再用聚丙烯酸包覆,并用聚乙烯吡咯烷酮 K-30 为稳定剂,合成粒径分布均匀、性能稳定的核壳结构水溶性量子点荧光体。采用荧光发射光谱、红外光谱和透射电镜对样品进行表征并探索核量子点在聚丙烯酸聚合物溶液中含量的量子点荧光体的影响。结果表明:聚丙烯酸修饰后量子点粒径分布更均匀;荧光发射主峰由 548 nm 蓝移到 448 nm。红外光谱图中 2 092.8 和 1 384.3 cm^{-1} 分别归属于羧基的 C=O 和 C—O 伸缩振动, 1 644.5 cm^{-1} 归属为酰胺键的 C=O 伸缩振动,核量子点在聚丙烯酸聚合物溶液中最佳含量为 2.67 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。该量子点制备方法简单易行,具有较好的稳定性及高荧光量子效率,为进一步应用于生物标记奠定基础。

关键词 聚丙烯酸;性能稳定;核量子点;蓝移

中图分类号: TB332 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3362-04

引言

半导体量子点由于具有独特的光学、电学和光电性质以及潜在的应用价值,受到了普遍关注和广泛研究。与传统有机染料分子相比,半导体量子点呈现出吸收光谱宽而连续,发射光谱形状对称,半峰宽窄,发射波长随量子点尺寸大小可调,光化学稳定性高等一系列特点^[1-5]。由于这些优异特性,半导体量子点在生物探针^[6-8],光电器件^[9]及传感器^[10]等领域展示了广阔的应用前景。CdO 和 ZnO 都是宽禁带 II—VI 族的半导体材料,通过调节它们的比例关系可望获得从紫外光到可见光范围的发光材料。目前,半导体在材料学领域的应用得到越来越广泛的发展。但量子点应用于生物或医药领域需要具有水溶性和适合与生物分子结合的特定基团。量子点应用到生物检测的一个关键工序就是量子点的水溶性,而水溶性需要对量子点表面进行修饰。如庄稼等^[11]利用巯基乙酸修饰的 ZnO 量子点具有较强的荧光发光性能,良好的长期陈放稳定性。张庆彬等^[12]采用油水两相溶液体系,借助于双亲聚合物包覆实现了 CdSe/ZnSe 核壳结构量子点自油相到水相的相转移,获得了性能稳定的水溶性量子点。尤小刚等^[13],以巯基乙酸修饰的水溶性 CdTe 作为量子点的核,再通过包覆 SiO_2 ,制备得到核壳型 CdTe@ SiO_2 荧

光纳米复合粒子,不仅具有较好的水溶性,而且提高了量子点的稳定性。张兵波等^[14]通过反向微乳液法,在油性量子点表面包裹二氧化硅外壳,使油性量子点水溶化,再利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)在已形成的二氧化硅纳米颗粒表面进行氨基化改性,制备富含氨基的二氧化硅包裹的量子点荧光纳米球,所制备的二氧化硅量子点纳米球具有单分散性、水溶性好及光化学稳定性强等优点。本文利用聚丙烯酸作修饰剂制备 ZnO 掺 Cd 水溶性量子点,用硫脲修饰的水溶性量子点为核,利用量子点表面的氨基与聚丙烯酸的羧基通过 EDC 和 Sulfo-NHS 的促进缩合作用,对量子点进行包覆。该量子点水溶性好,稳定性高,大小均一,在生物、医药以及诊断等多个领域具有广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫脲修饰的核量子点(自制),聚丙烯酸(PAA,天津市大茂化学试剂厂生产),辛酸(OA,上海晶纯试剂有限公司提供),N,N-二甲基甲酰胺(天津市富宇精细化工有限公司生产),碳二亚胺(EDC 阿拉丁试剂),N-羟基琥珀酰亚胺(Sulfo-NHS,阿拉丁试剂),所有试剂均为分析纯,实验用水为一次蒸馏水。

收稿日期: 2010-12-07, 修订日期: 2011-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(20872020, 20672023)和广东省自然科学基金项目(8251009001000005)资助

作者简介: 赵斌, 1985年生, 广东工业大学轻工化工学院硕士研究生 e-mail: zhbin1985@163.com

* 通讯联系人 e-mail: yanfeicai@scau.edu.cn

JEM-100CX II 型透射电子显微镜(日本电子株式会社), F-7000 型荧光分光光度计(日本日立公司), WD-9403C 紫外透射反射仪(北京市六一仪器厂), 傅里叶变换红外分光光度计(美国热电仪器集团有限公司), KDC-160HR 高速冷冻离心机(科大创新股份有限公司中佳分公司), 冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司), DF-101S 型集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市正基仪器有限公司)。

1.2 实验过程

- (1) 参照文献[16]的方法制备核量子点。
- (2) 参照文献[15]的方法制备聚丙烯酸两性亲性聚合物。
- (3) 制备水溶性量子点:

取适量体积的 $6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 量子点乙醇溶液和适量体积的两亲性聚合物混合在 PBS 缓冲溶液中, 再加入 10 mg EDC 和 25 mg Sulfo-NHS 混合缓慢搅拌反应 24 h 。离心分离除去残渣, 保存待用。

1.3 样品测试

红外光谱在 Nicolet 380 傅里叶变换红外分光光度计上进行测试; 紫外透射反射仪测定其发光颜色和初始亮度; F-7000 型荧光分光光度计检测样品发射光谱; 透射电镜测试在 JEM-100CX II 型透射电子显微镜上完成。

2 结果与讨论

2.1 透射电镜

图 1 是未经聚丙烯酸聚合物修饰放大 5 万倍的量子点电镜图, 图 2 是经聚丙烯酸聚合物修饰放大 5 万倍的电镜照

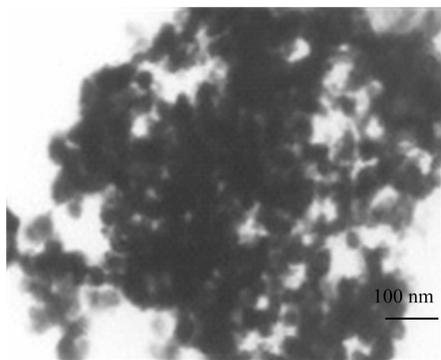


Fig. 1 TEM images of QDs with no polyacrylic acid polymer

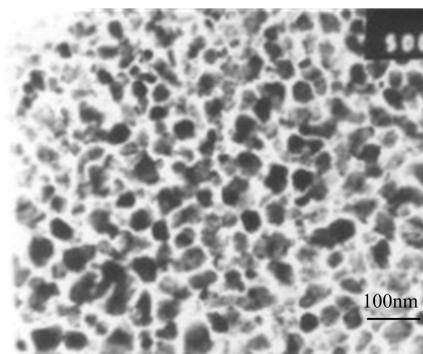


Fig. 2 TEM images of QDs with polyacrylic acid polymer as modification agent

片图, 从图 1 可以看出未经聚丙烯酸修饰前纳米粒径分布比较集中, 容易产生团聚, 晶粒直径大约 20 nm ; 图 2 是经聚丙烯酸聚合物修饰后纳米粒子, 粒径分布较均匀, 晶粒直径约为 20 nm 。

2.2 IR 光谱

图 3 给出了聚合物包覆前后量子点的傅里叶变换红外光谱表征。a 是核量子点的红外光谱图, 在谱图中出现了 NH_2 和 $\text{C}-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收峰分别是 3189.0 和 1088.2 cm^{-1} 。b 是辛胺修饰的聚丙烯酸的聚合物的光谱图, 在图中 2115.4 和 1384.4 cm^{-1} 分别归属于羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, 1637.9 cm^{-1} 归属为酰胺键的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动。c 是聚合物包覆后的核量子点的红外光谱图, 量子点表面原有的 NH_2 伸缩振动吸收峰、 $\text{C}-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收峰、 ZnO 特征吸收峰、 CdO 的特征吸收峰都被聚丙烯酸聚合物的吸收峰所覆盖。并且 2092.8 和 1384.3 cm^{-1} 分别归属于羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, 1644.5 cm^{-1} 归属为酰胺键的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动。表明量子点被聚丙烯酸聚合物有效的进行包覆^[12]。

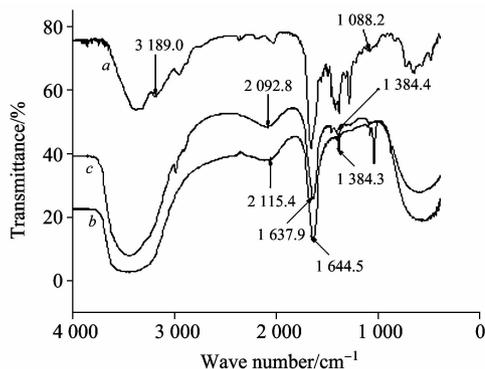


Fig. 3 FTIR spectra

a: Nuclear QDs; b: Polyacrylic acid polymer;
c: Nuclear QDs coated with polyacrylic acid polymer

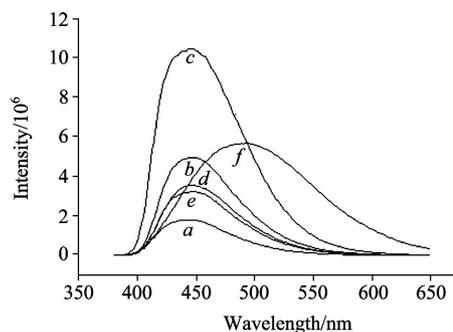


Fig. 4 Photoluminescence emission spectras of Zn-Cd system QDs with different concentration under polyacrylic acid solution

a, b, c, d, e: Concentration of Zn-Cd system QDs are 1.33 , 2 , 2.67 , 3.33 and $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ respectively; f: Nuclear QDs with thiourea as modification agent

2.3 不同含量核量子点在聚丙烯酸溶液中发射光谱图

从图 4 可知, 在聚丙烯酸含量为 $14.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 激发

光源波长为 365 nm 下,随着核量子点在聚丙烯酸聚合物溶液中含量的逐渐增加,发射光谱主峰由 495 nm 蓝移到 448 nm 左右,发光强度也越来越强,因为随着核量子点在聚丙烯酸聚合物溶液中含量的增加,对量子点进行了有效包覆,从而钝化了量子点的表面缺陷,提高了量子点对激发光源的吸收效率,使得量子点发光强度增强;发射光谱发生蓝移可能是因为禁带宽度变大,使得发射光谱向短波方向移动,出现发射光谱蓝移的现象;但当核量子点在聚丙烯酸聚合物溶液中的含量高于 $2.67 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (占整个体系的质量浓度) 时,发光强度反而降低,导致这一结果的原因是浓度猝灭作

用引起的。因此核量子点在聚丙烯酸聚合物溶液中含量大约为 $2.67 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (占整个体系的质量浓度)。

3 荧光照片

图 5 是全都是 $6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的量子点在日光灯和 365 nm 紫外光激发下荧光照片,图 5 中 a 是未经硫脲和聚丙烯酸修饰的量子点, b 是硫脲修饰后的量子点, c 是聚丙烯酸和硫脲共修饰后的量子点。

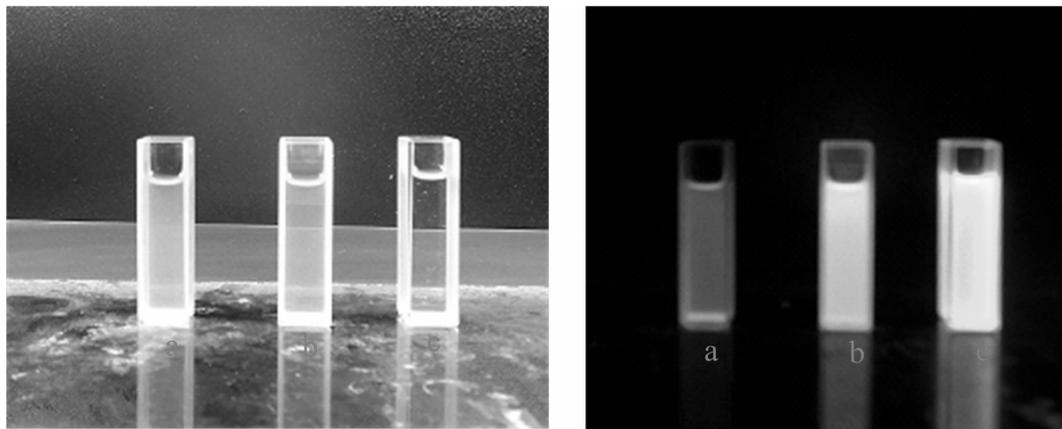


Fig. 5 Fluorescence photograph of QDs under fluorescence lamp and UV light

4 结论

本文用硫脲修饰的水溶性量子点为核,用聚丙烯酸聚合物包覆,并用聚乙烯吡咯烷酮 K-30 为稳定剂,合成了粒径分布均匀、性能稳定的水溶性量子点荧光体。平均粒径约为

20 nm,分布较均匀并具有良好的荧光效率。通过荧光光谱研究了核量子点在聚丙烯酸聚合物溶液中含量的对量子点荧光体发光性能的影响,其核量子点在聚丙烯酸聚合物溶液中最佳含量大约为 $2.67 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (占整个体系的质量浓度)。该实验制备的量子点具有高荧光效率,经修饰后的量子点在表面增加功能化基团羧基,有较强的水溶性。

References

- [1] Bruechez M P, Weiss S, Alivisatos A P, et al. *Science*, 1998, 281: 2013.
- [2] XIE Ying, XU Jing-juan, YU Jun-sheng, et al(谢颖,徐静娟,于俊生,等). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2004, 20(6): 663.
- [3] YANG Fang-fang, YU Jun-sheng, XIE Ying(杨芳芳,于俊生,谢颖). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2008, 24(7): 1142.
- [4] Deng Dawei, Yu Junsheng, Pan Y, *Colloid. Inter. Sci.*, 2006, 299: 225.
- [5] DENG Da-wei, YU Jun-sheng(邓大伟,于俊生). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2008, 24(5): 701.
- [6] Chan W C W, Nie S. *Science*, 1998, 281: 2016.
- [7] Han M Y, Gao X H, Nie S, et al. *Nature Biotechnol*, 2001, 19: 631.
- [8] Jaiswal J K, Mattoussi H, Maum J M, et al. *Nature Biotechnol*, 2003, 21: 47.
- [9] Greenham N C, Peng X G, Alivisatos A P. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 17628.
- [10] Ji X J, Zheng J Y, Roger M L, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 3793.
- [11] ZHUANG Jia, LIU Meng, LIU Han-bin(庄稼,刘猛,刘汉斌). *Science China: Chemistry*(中国科学:化学), 2010, 40(4): 322.
- [12] ZHANG Qing-bin, SONG Kai, KONG Xiang-gui, et al(张庆彬,宋凯,孔祥贵,等). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2010, 30(2): 435.
- [13] YOU Xiao-gang, HE Rong, GAO Feng, et al(尤晓刚,贺蓉,高峰,等). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2007, 65(6): 561.
- [14] ZHANG Bing-bo, GONG Xiao-qun, LIN Ting-ting, et al(张兵波,宫晓群,林婷婷,等). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2009, 30(2): 246.
- [15] Gao X, Cui Y, Levenson R M, et al. *Nature Biotechnology*, 2004, 22: 969.
- [16] ZHAO Bin, ZHAO Su-qing, ZHANG Kun, et al(赵斌,赵肃清,张焜,等). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2011, 69(7): 777.

Preparation and Characterization of Quantum Dots with Polyacrylic Acid Modified Method in Water-Soluble Core-Shell Structure

ZHAO Bin¹, ZHAO Su-qing¹, CAI Yan-fei^{2*}, PENG Wei¹, ZHANG Kun¹, LIU Duan¹

1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry of Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

Abstract Cd-Zn quantum dots (QDs) modified with thiourea was firstly prepared as the cores, then the cores were coated with polyacrylic acid with PVP K-30 as the stabilizer in water-soluble reaction system. The water-soluble fluorescence QDs were the same size and stable. The water-soluble QDs were characterized by fluorescence emission spectra, infrared spectra (IR), and transmission electron microscopy (TEM). The effects of the nuclear QDs with different concentration under polyacrylic acid solution on the optical properties of QDs were also studied. The results showed that the nanoparticles of QDs modified with polyacrylic acid have more uniform particle distribution, and the main peak was blueshifted from 548 to 448 nm. C=O and C—O stretching vibration absorption peaks were 2 092.8 and 1 384.3 cm^{-1} in infrared spectra, amide bond of C=O stretching vibration absorption peaks were 1 644.5 cm^{-1} . The best concentration of nuclear QDs under polyacrylic acid solution was 2.67 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. QDs prepared by this simple method have good stability and strong fluorescence intensity. The approach introduced in this paper will lay a solid foundation for biological markers and applications of QDs in the future.

Keywords Polyacrylic acid; Stable performance; Nuclear QDs; Blueshift

(Received Dec. 7, 2010; accepted Mar. 25, 2011)

* Corresponding author